

5/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WFI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012853547 \*\*Image available\*\*

WFI Acc No: 2000-025379/\*200003\*

XRAM Acc No: C00-006503

**Aspartic acid copolymers useful as emulsifiers, components of cleaning or cosmetic products, pesticide additives, etc**

Patent Assignee: GOLDSCHMIDT AG TH (GOLD ); GRUNING B (GRUN-I); SIMPELKAMP J (SIMP-I); WEITEMEYER C (WEIT-I)

Inventor: GRUNING B; SIMPELKAMP J; WEITEMEYER C; GRUNING B

Number of Countries: 026 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 959091	A1	19991124	EP 99109050	A	19990507	200003 B
DE 19822599	A1	19991125	DE 1022599	A	19980520	200003
US 20020119171	A1	20020829	US 99311539	A	19990513	200259
DE 19822599	C2	20030206	DE 1022599	A	19980520	200312

Priority Applications (No Type Date): DE 1022599 A 19980520

Patent Details:

Patent No	Kind	Lang	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	------	----	----------	--------------

EP 959091	A1	G	18	C08G-073/10	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

DE 19822599	A1			C08G-069/10	
-------------	----	--	--	-------------	--

US 20020119171	A1			A61K-031/74	
----------------	----	--	--	-------------	--

DE 19822599	C2			C08G-069/10	
-------------	----	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): \*EP 959091\* A1

NOVELTY - Copolymers of aspartic acid and N-substituted aspartamides are new.

DETAILED DESCRIPTION - Polyamino acid copolymers comprising at least 75 mol. % of units of formula (I), (II) or (III), including at least 1 unit of formula (I; R1=R4), at least one unit of formula (II) and no more than 20 wt. % of units of formula (II), are new:

A=a group of formula A1 or A2:

R1=R4, R5 or R6;

R2=1-30C alkyl, alkenyl or aryl; 1-22C hydroxyalkyl or aminoalkyl containing 1-6 OH and/or amino groups, optionally acylated with 1-22C carboxylic acids; or R5;

R3=H or R2;

R4=H, alkali(ne earth) metal or (NR7R8R9R10)+;

R7-R10=H or 1-22C alkyl, alkenyl or hydroxyalkyl;

R5=R11 or YR11;

R11=6-30C alkyl or alkenyl;

Y=a chain of 1-100 oxyalkylene units;

R6=1-5C alkyl or alkenyl;

B=the residue of a proteinogenic or nonproteinogenic amino acid.

ACTIVITY - None given.

MECHANISM OF ACTION - None given.

USE - The copolymers are useful as:

(a) as emulsifiers in cosmetic water-in-oil or oil-in-water emulsions (claimed), especially containing 5-99 wt. % of oils selected from fatty acid esters, esters of fatty alcohols, polyhydric alcohols

or Guerbet alcohols, triglycerides, animal and vegetable oils, branched primary alcohols, substituted cyclohexanes, Guerbet carbonates, dialkyl ethers and aliphatic or naphthenic hydrocarbons, and preferably containing a hydrophilic wax selected from fatty alcohols, fatty acids, wool-wax alcohols, mono- and diglycerides and sorbitan fatty acid esters and a coemulsifier which is an alkoxylated fatty alcohol or wool-wax alcohol; ethoxylated mono- or diglyceride; ethoxylated sorbitan fatty acid ester; alkoxylated fatty acid or alkylphenol; ethoxylated fat or oil; polyol, polyalkylene glycol, sugar alcohol or polyglycoside fatty acid ester; polysiloxane copolyether; or anionic, cationic, nonionic, zwitterionic or amphoteric surfactant; especially skin care products, day or night creams, care creams, nourishing creams, body lotions, pharmaceutical ointments or lotions, aftershave lotions or sunscreens;

(b) in cleaning and/or cosmetic compositions (claimed) containing other surfactants, especially shampoos, washing lotions, products for cleansing the face, hair, skin and intimate parts, shaving creams and lotions, liquid soaps, dishwashing compositions, hard-surface cleaners, soap bars, foam baths, shower gels, toothpaste's and mouthwashes; and

(c) as detergent aids, complexing agents for polyvalent cations, dispersants for lacquers and paints, incrustation inhibitors, absorbent materials, metal deactivators in plastics, paper, leather and textile auxiliaries, or activity enhancers for pesticides or insecticides.

pp; 18 DwgNo 0/0

Title Terms: ASPARTIC; ACID; COPOLYMER; USEFUL; EMULSION; COMPONENT; CLEAN; COSMETIC; PRODUCT; PEST; ADDITIVE

Derwent Class: A23; A26; A60; A96; A97; B07; C07; D18; D21; D25; F06; F09; G02

International Patent Class (Main): A61K-031/74; C08G-069/10; C08G-073/10

International Patent Class (Additional): A61K-006/00; A61K-007/00; A61K-007/06; A61K-007/075; A61K-007/48; A61K-007/50; A61K-009/00;

B01J-020/26; C02F-005/12; C08G-069/36; C08G-073/02; C08G-073/12;

C08G-073/14; C08L-077/00; C09D-007/02; C11D-003/37

File Segment: CPI

5/5/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012853836

WPI Acc No: 2000-025368/\*200003\*

XRAM Acc No: C00-006501

**Cosmetic oil-in-water emulsions containing nature-like emulsifier useful in day or night cream, care cream, nourishing cream, body lotion, pharmaceutical ointment or lotion, aftershave lotion or sunscreen**

Patent Assignee: GOLDSCHMIDT AG TH (GOLD )

Inventor: GRUENING B; SIMPELKAMP J; WEITEMEYER C

Number of Countries: 025 Number of Patents: 002

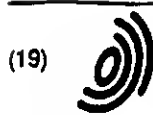
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 958811	A1	19991124	EP 99109059	A	19990507	200003 B
DE 19822601	A1	19991125	DE 1022601	A	19980520	200003

Priority Applications (No Type Date): DE 1022601 A 19980520

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 959 091 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
24.11.1999 Patentblatt 1999/47

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08G 73/10, C08G 73/14,  
C08G 73/02, A61K 7/48,  
C11D 3/37, A61K 7/06

(21) Anmeldenummer: 99109050.7

(22) Anmeldetag: 07.05.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstattungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:  
• Grünig, Burghard Dr.  
45134 Essen (DE)  
• Simpelkamp, Jörg Dr.  
45130 Essen (DE)  
• Weitemeyer, Christian Dr.  
45134 Essen (DE)

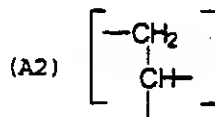
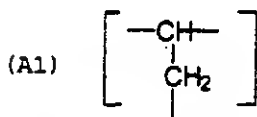
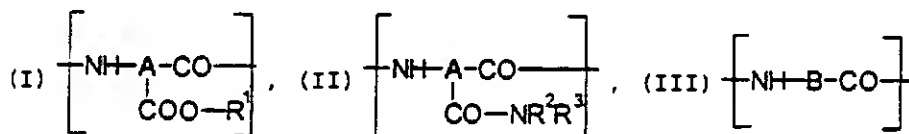
(30) Priorität: 20.05.1998 DE 19822599

(71) Anmelder: Th. Goldschmidt AG  
45127 Essen (DE)

(54) Copolymere hydrophob modifizierte Polyasparaginsäureesteramide und ihre Verwendung

(57) Diese Erfindung betrifft copolymere Polyasparaginsäureesteramide, welche mit Alkyl- oder Alkenylresten mit 6-30 C-Atomen modifiziert sind, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung.

Von Polyaminosäuren abgeleitete Copolymere, die zu mindestens 75 Mol.-% der vorhandenen Einheiten aus Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III)



bestehen, in denen die Strukturelemente A gleiche oder verschiedene trifunktionelle Kohlenwasserstoffradikale mit 2 C-Atomen des Typs (A1) oder (A2) sind, worin

- R<sup>1</sup> die Bedeutung von R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, und R<sup>6</sup> haben kann,  
R<sup>2</sup> für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste mit 1 bis 30 C-Atomen für Hydroxy- oder Aminoalkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen und 1 bis 6 Hydroxy- und/oder Aminogruppen und/oder deren Acylierungsprodukte mit 1 bis 22 C-Carbonsäuren oder die Bedeutung von R<sup>5</sup> annimmt, und  
R<sup>3</sup> gleich Wasserstoff oder R<sup>2</sup> ist,  
R<sup>4</sup> für ein oder mehrere Reste aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Wasserstoff oder Ammonium, [NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>]<sup>+</sup>, worin R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 22 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 22 C-Atomen ist, mit 1 bis 6 Hydroxygruppen,  
R<sup>5</sup> für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Alkenylre-

EP 0 959 091 A1

ste  $R^{11}$  mit 6 bis 30 C-Atomen oder Radikale der Struktur  $-Y-R^{11}$ , wobei Y eine Oligo- oder Polyoxyalkylenkette mit 1 bis 100 Oxyalkyleneinheiten ist, und

$R^6$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 5 C-Atomen steht,

und wenigstens jeweils eine Einheit der allgemeinen Formel (I), bei dem der Rest  $R^1$  die Bedeutung von  $R^4$  annimmt, und wenigstens eine Einheit der allgemeinen Formel (II) enthalten ist, und die Einheiten der allgemeinen Formel (III) proteinogene oder nicht proteinogene Aminosäuren sind und zu nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf copolymere Polyasparaginsäurederivate, enthalten sind.

## Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft copolymere Polyasparaginsäureesteramide, welche mit Alkyl- oder Alkenylresten mit 6-30 C-Atomen modifiziert sind, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung.

5 [0002] Polyaminosäurederivate, insbesondere Polyasparaginsäure, haben in jüngster Zeit aufgrund ihrer Eigenschaften, insbesondere ihrer biologischen Abbaubarkeit und Naturnähe, besondere Aufmerksamkeit gefunden. Es werden u.a. Anwendungen als biologisch abbaubare Komplexierungsmittel, Enthärter und Waschmittel-Builder vorgeschlagen. Polyasparaginsäure wird i.A. durch alkalische Hydrolyse der unmittelbaren Synthesevorstufe Polysuccinimid (PSI, Anhydropolyasparaginsäure), dem cyclischen Imid der Polyasparaginsäure gewonnen. PSI kann beispielsweise nach 10 EP 0 578 449 A, WO 92/14753, EP 0 659 875 A oder DE 44 20 642 A aus Asparaginsäure hergestellt werden oder ist beispielsweise nach DE 36 26 672 A, EP 0 612 784 A, DE 43 00 020 A oder US 5 219 952 A aus Maleinsäurederivaten und Ammoniak zugänglich. Für diese üblichen Polyasparaginsäuren werden u.a. Anwendungen als Inkrustationsinhibitor, Builder in Waschmitteln, Düngemitteladditiv und Hilfsstoff in der Gerberei vorgeschlagen.

[0003] Die von verschiedenen Arbeitsgruppen beschriebene Umsetzung von Polysuccinimid mit Aminen führt zu 15 Polyasparaginsäureamiden (Kovacs et al., J. Med. Chem. 1967, 10, 904-7; Neuse, Angew. Makromol. Chem. 1991, 192, 35-50). Die Ringöffnung von Polysuccinimid mit Polyaminen und die nachfolgende alkalische Hydrolyse zur Herstellung von Polyasparaginsäurederivaten für Anwendungen als Superabsorber wird beispielsweise in der WO 95/35337 beschrieben.

US 5,292,858 A beschreibt die Umsetzung von Maleinsäuremonoestern mit Ammoniak oder Ammoniak und Aminen zu 20 Polysuccinimid oder amidgruppen-enthaltenden Polysuccinimiderivaten, welche im Endprodukt keine Estergruppen mehr enthalten.

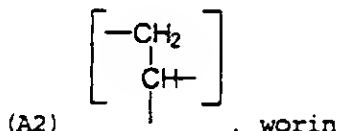
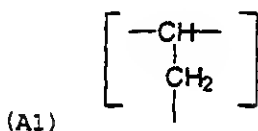
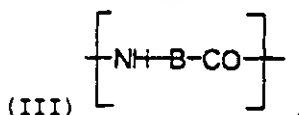
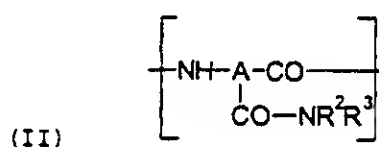
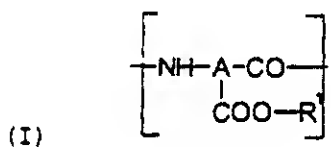
[0004] Von besonderem Interesse u.a. für Anwendungen als Emulgator, Dispergiermittel und Tensid sind copolymere Polyasparaginsäureester, welche partiell mit langkettigen Fettalkoholen oder deren Derivaten verestert sind. Derartige 25 Verbindungen sind auf Basis von Maleinsäuremonoestern und Ammoniak leicht zugänglich, wie aus der DE 195 45 678 A beziehungsweise der EP 96 118 806.7 A hervorgeht.

[0005] In ihren anwendungstechnischen Eigenschaften weisen diese Derivate jedoch verschiedene Nachteile auf, insbesondere bezüglich der Temperatur- und Langzeitstabilität der Zubereitungen beispielsweise im Bereich kosmetischer W/O und O/W-Emulsionen.

[0006] Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung copolymerer Polyasparaginsäureesterderivate, welche 30 verbesserte Anwendungseigenschaften besitzen.

[0007] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch copolymere Polyasparaginsäureester mit Ester- und Amidgruppen in der Polymerseitenkette, welche aus Derivaten  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren und Ammoniak hergestellt werden. Dabei bewirkt das gleichzeitige Vorhandensein von Ester- und Amidgruppen im Molekül überraschenderweise besonders vorteilhafte Anwendungseigenschaften.

35 [0008] Die eingesetzten, von Polyasparaginsäure abgeleiteten Copolymeren bestehen zu wenigstens 75 Mol.-% der vorhandenen Einheiten aus Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I), (II) und (III), wobei die Strukturelemente A gleiche oder verschiedene trifunktionelle Kohlenwasserstoffradikale mit 2 C-Atomen der Struktur (A1) oder (A2) sind,

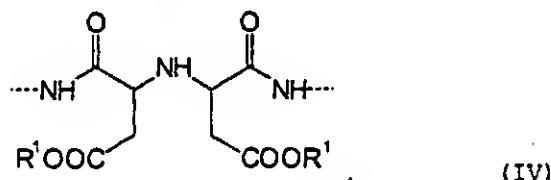


- $R^1$  die Bedeutung von  $R^4$ ,  $R^5$ , und  $R^6$  hat.  
 $R^2$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste mit 1 bis 30 C-Atomen, für Hydroxy- oder Aminoalkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen und 1 bis 6 Hydroxy- und/oder Aminogruppen und/oder deren Acylierungsprodukte mit 1 bis 22 C-Carbonsäuren oder die Bedeutung von  $R^5$  annimmt, und  
 $R^3$  gleich Wasserstoff oder  $R^2$  ist,  
 $R^4$  für ein oder mehrere Reste aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Wasserstoff oder Ammonium,  $[NR^7R^8R^9R^{10}]^+$ , worin  $R^7$  bis  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 22 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 22 C-Atomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen ist,  
 $R^5$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Alkenylreste  $R^{11}$  mit 5 bis 30 C-Atomen oder Radikale der Struktur  $\cdot Y \cdot R^{11}$  wobei Y eine Oligo- oder Polyoxyalkylenkette mit 1 bis 100 Oxyalkyleneinheiten ist, und  
 $R^6$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen steht, und wenigstens jeweils ein Baustein (I), bei dem der Rest  $R^1$  die Bedeutung von  $R^4$  annimmt, und wenigstens ein Baustein (II), bei dem der Rest  $R^1$  die von  $R^5$  oder  $R^6$  annimmt, und wenigstens ein Baustein (III) enthalten ist,  
 die Einheiten der allgemeinen Formel (III) proteinogene oder nicht proteinogene Aminosäuren sind und zu nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf copolymere Polyasparaginsäurederivate, enthalten sind.

[0009] Alle gegebenen Angaben zur Zusammensetzung der polymeren Produkte beziehen sich wie üblich auf die mittlere Zusammensetzung der Polymerketten.

[0010] Bevorzugt eingesetzt werden Produkte, in denen wenigstens ein Rest  $R^1$  oder  $R^2$  die Bedeutung von  $R^5$  annimmt.

[0011] Die restlichen Einheiten (max. 25 Mol.-% welche nicht die Struktur (I), (II) oder (III) haben) können unter anderem Iminodisuccinateinheiten der Struktur (IV)



sowie verschiedene Endgruppen sein, am N-Terminus beispielsweise Asparaginsäure-, Maleinsäure-, Fumarsäure- und Apfelsäureeinheiten sowie deren Ester oder Amide, Maleinimideinheiten oder Diketopiperazine abgeleitet von Asparaginsäure und/oder den Aminosäurebausteinen (III), sowie Esser oder Amide der Aminosäurebausteine (III), am C-Terminus beispielsweise Asparaginsäure- oder Apfelsäureeinheiten, deren Mono- oder Diester, Amide oder cyclischen Imide.

[0012] Als Aminosäurebausteine (III) aus der Gruppe der proteinogenen Aminosäuren kommen z. B. Glutamin, Asparagin, Lysin, Alanin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan, Serin und Cystein sowie deren Derivate in Frage; nicht proteinogene Aminosäuren können beispielsweise  $\beta$ -Alanin,  $\omega$ -Amino-1-alkansäuren etc. sein.

[0013] Die Einheiten (II) leiten sich bevorzugt von primären oder sekundären Aminen  $NR^2R^3H$  ab, bei denen  $R^2$  ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter, oder ungesättigter Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1 bis 30 C-Atomen, besonders bevorzugt ein Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen (beispielsweise verzweigte oder lineare Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Docosylreste, auch ungesättigte und mehrfach ungesättigte Spezies wie beispielsweise Oleyl), und  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl ist. Weiterhin bevorzugte Amine sind Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Aminopropanol, deren N-Methylderivate sowie deren Acylierungsprodukte beispielsweise mit geradkettigen oder verzweigten, gesättigten, oder ungesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 30 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 8 bis 24 C-Atomen.

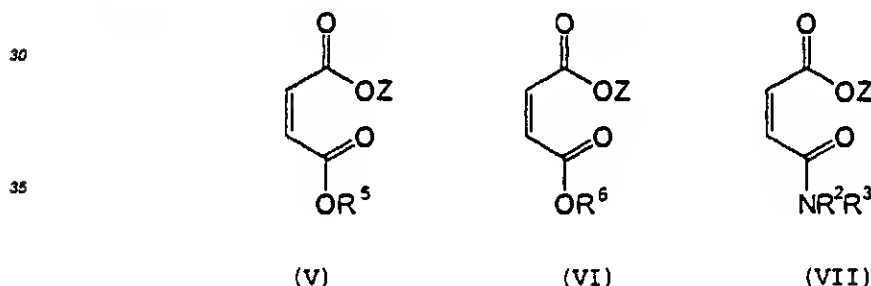
[0014] Eine bevorzugte Form der erfindungsgemäßen Copolymeren enthält wenigstens eine freie Carboxylatgruppe ( $R^1 = H$ , Metall, Ammonium), wenigstens einen Baustein (I), bei dem  $R^1$  die Bedeutung von  $R^5$  oder  $R^6$  hat, sowie wenigstens einen Baustein (II), der als Rest  $R^2$  einen Alkyl- oder Alkenylrest aus der Gruppe der geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylreste mit 8 bis 24 C-Atomen enthält (z. B. verzweigte oder lineare

Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Docosylreste, auch ungesättigte und mehrfach ungesättigte Spezies wie z. B. Oleyl).

[0015] Eine weitere bevorzugte Form der erfindungsgemäßen Copolymeren enthält wenigstens eine freie Carboxylatgruppe ( $R^1 = H$ , Metall, Ammonium), wenigstens einen Baustein (I), bei dem  $R^1$  die Bedeutung von  $R^5$  hat und  $R^6$  aus der Gruppe der geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 5 C-Atomen stammt (z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl), sowie wenigstens einen Baustein (II), der als Rest  $R^2$  einen Alkyl- oder Alkenylrest aus der Gruppe der geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Alkenylreste mit 8 bis 24 C-Atomen enthält (beispielsweise verzweigte oder lineare Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Docosylreste, auch ungesättigte und mehrfach ungesättigte Spezies wie beispielsweise Oleyl). Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl ist.

[0016] Eine weitere bevorzugte Form der erfindungsgemäßen Copolymeren enthält wenigstens eine freie Carboxylatgruppe ( $R^1 = H$ , Metall, Ammonium), wenigstens einen Baustein (I), bei dem  $R^1$  die Bedeutung von  $R^5$  hat und  $R^6$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Alkenylreste  $R^{11}$  mit 6 bis 30 C-Atomen oder Radikale der Struktur  $-Y-R^{11}$ , wobei Y eine Oligo- oder Polyoxyalkylkette mit 1 bis 100 Oxyalkyleneinheiten ist, sowie wenigstens einen Baustein (II), der als Rest  $R^2$  einen Alkyl- oder Alkenylrest aus der Gruppe der geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 30 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 C-Atomen, enthält. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit Alkyl- oder Alkenylresten  $R^5$  ohne Alkylenglykospacer und mit Resten  $R^3$ , die Wasserstoff oder Methyl sind.

[0017] Die erfindungsgemäßen Copolymeren lassen sich beispielsweise dadurch erhalten, daß man ein Gemisch von Monoestern und Monoamiden, optional in Gegenwart von Diestern und/oder Diamiden und/oder Anhydriden, monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit 0,5-1,5 Äquivalenten Ammoniak umsetzt bzw. die Ammoniumsalze dieser Säuren thermisch in das Polymer überführt. Eingesetzt werden können beispielsweise Derivate der Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Alkenylbernsteinsäure, Alkylmaleinsäure, Citraconsäure oder deren Ammoniumsalze, vorzugsweise Derivate der Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, besonders vorzugsweise Maleinsäurederivate der allgemeinen Formeln (V), (VI) und (VII)



wobei Z für Wasserstoff oder Ammonium,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  und  $R^6$  für die oben genannten Reste stehen und der Anteil an (VII) nicht gleich 0 ist ebenso wie die Summe der Anteile aus (V) und (VI). Eingesetzt werden Mischungen mit einem Gesamtanteil von 0,5 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 95 Gew.-%, an Esterkomponente (V) und/oder (VI) sowie mit 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% an Amidkomponente (VII).

[0018] Vorzugsweise eingesetzte Reste  $R^5$  sind Alkyl- oder Alkenylreste mit 8 bis 30 C-Atomen, beispielsweise lineare oder verzweigte Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, oder Octadecylreste sowie ungesättigte Alkyl- oder Alkenylreste, wie z. B. Oleyl. Vorzugsweise eingesetzte Reste  $R^6$  sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl.

[0019] Die Reaktion kann mit oder ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln erfolgen. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Alkohole, Ketone, Ester, Oligo- und Poly(alkylen)glykole bzw. -glykolether, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon sowie deren Gemische und andere in Frage. Bevorzugt eingesetzt werden Alkohole mit 2-4 C-Atomen, davon besonders bevorzugt der kurzkettige Alkohol  $R^4OH$ , sowie Ketone wie beispielsweise Methylisobutylketon oder Methylisooamylketon oder Alkylester von Carbonsäuren mit 1-4 C-Atomen, wie beispielsweise Essigsäure-sec-Butylester oder Essigsäurepentylester.

[0020] Die Reaktion kann optional in Gegenwart von verträglichkeitsfördernden Agenzien durchgeführt werden. Diese können grenzflächenaktive Verbindungen sein, beispielsweise Anlagerungsprodukte von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid

- und /oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an  $C_{12}$ - $C_{30}$ -Fettalkohole und Wollwachsalkohole; Ethylenoxidanlagerungsprodukte von Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen; Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und / oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäurepartialester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fette und Öle, beispielsweise Rizinusöl oder gehärtetes Rizinusöl; Partielester von gesättigten oder ungesättigten  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuren, auch verzweigte oder hydroxysubstituierte, mit Polyolen, beispielsweise Ester von Glycerin, Ethylenglykol, Polyalkylenglykolen, Pentaerythrit, Polyglycerin, Zuckeralkoholen wie Sorbit und Polyglucosiden wie Cellulose; Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere und deren Derivate sowie hydrophob modifizierte Polyasparaginsäurederivate, beispielsweise teilveresterte Polyasparaginsäuren, teilveresterte Polyasparaginsäure-co-Glutaminsäuren oder Kondensate aus Maleinsäuremonoestern und Ammoniak, beispielsweise hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren oder nach DE 195 45 678 A, wobei das Herstellverfahren der genannten Polyaminosäurederivate keinen Einfluß auf deren verträglichkeitsvermittelnde Wirkung hat. Gegebenenfalls kann auch ein gewisser Teil der Produktmischung im Reaktor verbleiben und als Lösungsvermittler für eine folgende Umsetzung dienen.
- [0021] Als verträglichkeits- bzw. löslichkeitsvermittelnde Agenzien können auch kationische Tenside, beispielsweise aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, quaternisierten Proteinhydrolysate, Alkylamidoamine, quaternären Esterverbindungen, quaternären Silicone oder quaternären Zucker- und Polysaccharidderivate, anionische Tenside beispielsweise aus der Gruppe der Sulfate, Sulfonate, Carboxylate sowie Mischungen derselben, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate,  $\alpha$ -Olefin sulfonate,  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäureester, Fettsäureglycerinestersulfate, Paraffinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylpolyethersulfate, Sulfobornsteinsäurealkylester, Fettsäuresalze (Seifen), Fettsäureester der Polymichsäure, N-Acylaminosäureester, N-Acyltaurate, Acylisethionate, Ethercarboxylate, Monoalkylphosphate, N-Acylaminosäurederivate wie N-Acylaspartate oder N-Acylglutamate, N-Acylsarcosinate, amphotere oder zwitterionische Tenside wie beispielsweise Alkylbetaine, Alkylamidoalkylbetaine des Typs Cocoamidopropylbetain, Sulfobetaine, Phosphobetaine, Sulfaine und Amidosulfaine, Imidazoliumderivate, Amphoglycinate, oder nichtionische Tenside wie beispielsweise oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettsäureester, oxethylierte Mono-, Di- oder Triglyceride oder Polyalkylenglykolfettsäureester, Zuckerester, z.B. Fettsäureester der Saccharose, Fructose oder des Methylglucosids, Sorbitolfettsäureester und Sorbitanfettsäureester (gegebenenfalls oxethyliert), Alkyl- oder Alkenylpolyglucoside und deren Ethoxylate, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, Polyglycerinester, Fettsäurealkanolamide, langkettige tertiäre Aminoalkoxide oder Phosphinoalkoxide sowie Dialkylsulfide enthalten sein.
- [0022] Vorzugsweise verbleiben die verträglichkeitsfördernden Agenzien im Produkt. Die Umsetzung zum Copolymeren erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsweise mit wäbrigem oder gasförmigen Ammoniak bei Temperaturen von 0 bis 150°C, vorzugsweise 50-140°C sowie nachfolgendem Ausdestillieren bei 70 bis 240°C, vorzugsweise 110 bis 150°C, unter vermindertem Druck, beispielsweise in Knetapparaturen, Hochviskoreaktoren, Extrudern und Rührreaktoren, gegebenenfalls unter Einsatz scherkraftreicher Rührer wie Mig- oder Internig-Rührer.
- [0023] Unter den Reaktionsbedingungen werden gleichzeitig ein Teil der Estergruppen, bevorzugt die von  $R^6OH$  abgeleiteten, hydrolysiert und die gewünschten Carbonsäure- bzw. Carboxylatgruppen freigesetzt. Durch nachfolgende milde partielle oder vollständige Hydrolyse, bevorzugt der vom kurzkettigen Alkohol  $R^6OH$  abgeleiteten Esterfunktionen kann, wenn gewünscht, der Anteil freier Säuregruppen weiter erhöht werden, beispielsweise durch Umsetzung mit Wasser ggf. in Gegenwart von Säuren oder Basen, oder mit Alkalimetallhydroxiden, ggf. in Gegenwart eines organischen Solvens oder Cosolvens.
- [0024] Die Ester- und Amidkomponente können jeweils beliebige Mischungen aus Verbindungen mit unterschiedlichen Resten  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ , bzw.  $R^6$  sein.
- [0025] Anstelle von Maleinsäuremonoester und -amiden kann auch direkt Maleinsäureanhydrid im Gemisch mit den entsprechenden Alkoholen und Aminen eingesetzt werden.
- [0026] Durch Zusatz von amino- und carboxyfunktionellen Verbindungen zur Reaktionsmischung können Copolymere erhalten werden, in denen die angebotenen Bausteine über Amidbindungen gebunden vorliegen. Geeignete Bausteine sind Aminosäuren aus der Gruppe der 20 proteinogenen Aminosäuren, welche als Monomere in allen natürlichen Proteinen enthalten sind, in enantiomerenreiner oder racemischer Form, wie beispielsweise Glutaminsäure, Glutamin, Asparagin, Lysin, Alanin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan, Serin und Cystein sowie deren Derivate, oder nicht proteinogenen Aminosäuren mit jeweils einer oder mehreren Amino- bzw. Carboxyfunktionen, wie beispielsweise  $\beta$ -Alanin,  $\omega$ -Amino-1-alkansäuren, beispielsweise 6-Aminocaproinsäure. Die Bausteine, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, werden der Ausgangsmischung der Maleinsäurederivate zugesetzt oder zur Modifizierung der Kettenenden nach erfolgter Synthese des Polymeren mit diesem umgesetzt, vorzugsweise unter Zusatz polarer Solventien, wie beispielsweise Alkoholen oder Dimethylformamid.
- [0027] Die Molekularmasse der Polyasparaginsäurederivate kann durch Zusatz von di- und/oder polyfunktionellen Bausteinen, abgeleitet von einer Di- oder Polyhydroxyverbindung, einer Di- oder Polyaminoverbindung, oder Aminoalkoholen mit einem linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffgerüst, ggf. oxo- oder aza-Analogen mit O- oder N-Atomen in der Kette, oder von Polyalkylenglykolen bzw.



Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymeren, erhöht werden. Die Einführung der molekularmassenerhöhenden Gruppen erfolgt durch Zusatz der polyfunktionellen Amino- bzw. Hydroxyverbindungen bzw. deren Umsetzungsprodukten mit Maleinsäureanhydrid zur Reaktionsmischung oder zum gebildeten Polymeren, ggf. unter Zusatz von sauren oder lewis-sauren Katalysatoren.

- 5 [0028] Die beschriebenen Vorgehensweisen können auch kombiniert werden.
- [0029] Die resultierenden Polymeren können nachbehandelt werden, beispielsweise durch Behandlung mit Ammoniak, Umesterungskatalysatoren wie beispielsweise lewis-sauren Titan-(IV)-Verbindungen, mit Aktivkohle oder anderen Adsorbentien, Bleichung mit Oxidationsmitteln wie  $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_3$ , Natriumchlorit, Natriumhypochlorit etc. oder Reduktionsmitteln wie beispielsweise  $NaBH_4$  oder  $H_2$  in Gegenwart von Katalysatoren, unter üblichen Bedingungen.
- 10 [0030] Die erfindungsgemäßen Copolymeren besitzen hervorragende Eigenschaften als Sequestriermittel, als Additive zu Farben und Lacken, als Schaumstabilisatoren, Tenside und Emulgatoren. Insbesondere die Temperatur- und Langzeitstabilität von O/W- und W/O-Emulsionen wird positiv beeinflusst.
- [0031] Die erfindungsgemäßen Polymeren können als O/W-Emulgatoren für kosmetische Emulsionen eingesetzt werden, beispielsweise für Lotionen mit einer vergleichsweise niedrigen Viskosität oder Cremes und Salben mit einer hohen Viskosität, für Anwendungen als Hautpflegemittel wie beispielsweise Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcremes, Bodylotionen, Salben und dergleichen. Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe können übliche Coemulgatoren, Konsistenzgeber, Ölkörper, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, Wirkstoffe, Glycerin, Farb- und Duftstoffe enthalten.
- 15 [0032] Als Konsistenzgeber können hydrophile Wachse, beispielsweise  $C_{12}$ - $C_{30}$ -Fetalkohole,  $C_{16}$ - $C_{22}$ -Fettsäuren, Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen eingesetzt werden.
- [0033] Als weitere Coemulgatoren kommen beispielsweise in Frage: Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und /oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an  $C_{12}$ - $C_{30}$ -Fetalkohole und Wollwachsalkohole, vorzugsweise lineare, gesättigte  $C_{16}$ - $C_{22}$ -Fetalkohole; Ethylenoxidanlagerungsprodukte von Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen; Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und /oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäurepartialester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fette und Öle, beispielsweise Rizinusöl oder gehärtetes Rizinusöl; Partialester von gesättigten oder ungesättigten  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuren, auch verzweigte oder hydroxysubstituierte, mit Polyolen, beispielsweise Ester von Glycerin, Ethylenglykol, Polyalkylenglykolen, Pentaerythrit, Polyglycerin, Zuckeralkoholen wie Sorbit und Polyglucosiden wie Cellulose; Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere und deren Derivate sowie hydrophob modifizierte Polyasparaginsäurederivate.
- 20 [0034] Als Coemulgatoren können auch anionische, kationische, nichtionische, amphotere und/oder zwitterionische Tenside, beispielsweise aus der als verträglichkeitsfördernden Agenzien bezeichneten Gruppe ausgewählt sein.
- [0035] Es können jeweils beliebige Mischungen der o.g. Konsistenzgeber und Coemulgatoren eingesetzt werden.
- 25 [0036] Als Ölkörper kommen beispielsweise Ester von linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fetalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fetalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Ester von linearen und/oder verzweigten  $C_6$ - $C_{20}$ -Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis von  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, pflanzliche und tierische Öle und Fette, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Diäthylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.
- 30 [0037] Als Überfettungsmittel können beispielsweise Lanolin und Lecithinderivate sowie deren Ethoxyle, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden. Es können Siliconverbindungen wie Polydimethylsiloxane, Cyclodimethicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, epoxy-, fluor-, und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen sowie Wachse wie beispielsweise Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs enthalten sein. Die Emulsionen können Verdickungsmittel wie Polyacrylsäurederivate oder kationische Polymere wie z.B. kationische Cellulose- oder Stärkederivate, kationische Chitin oder Chitosanderivate, kationische Siliconpolymere, Copolymere von Diethylammoniumsalzen beispielsweise mit Acrylamiden, Polyethylenimin enthalten. Weiterhin können Metallsalze von Fettsäuren, beispielsweise Magnesium-, Aluminium- oder Zinkstearat als Stabilisatoren oder Zinksalze der Ricinolsäure als Geruchshemer enthalten sein. Es können übliche Sonnenschutzwirkstoffe wie Titandioxid, p-Aminobenzoesäure etc., Duftstoffe, Farbstoffe, biogene Wirkstoffe wie Pflanzenextrakte oder Vitaminkomplexe sowie pharmazeutische Wirkstoffe enthalten sein. Weiterhin können die Emulsionen Perlglanzmittel wie Ethylenglykoldistearat sowie die üblichen Konservierungsmittel wie Parabene, Sorbinsäure, Phenoxyethanol und andere enthalten.
- 35 [0038] Die erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivate können auch in W/O-Emulsionen eingesetzt werden, beispielsweise als Emulgatoren und/oder Coemulgatoren für die Herstellung von Hautpflegecremes und -lotionen.
- [0039] Die erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivate mit einem naturnahen Polyaminosäurerückgrat sind milde Tenside, welche alleine oder in Kombination mit anionischen, kationischen, nichtionischen, zwitterionischen und/oder amphoteren Tensiden eingesetzt werden können. Es sind feste, flüssige oder pastöse Zubereitungen mög-
- 40
- 45
- 50
- 55

lich, z.B. Seifenstücke, Waschlotionen, Duschgele, Shampoos.

[0040] Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivaten einsetzbaren Tenside können beispielsweise anionische Tenside aus der Gruppe der Sulfate, Sulfonate, Carboxylate sowie Mischungen derselben sein. Die enionischen Gruppen können in neutralisierter Form vorliegen, mit kationischen Gegenionen aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Ammonium oder substituiertem Ammonium. Eingesetzt werden beispielsweise Alkylbenzolsulfonate,  $\alpha$ -Olefin sulfonate,  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäureester, Fettsäureglycerinestersulfate, Paraffinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylpolyethersulfate, Sulfobornsteinsäurealkylester, Fettsäuresalze (Seifen), Fettsäureester der Polymilchsäure, N-Acylaminosäureester, N-Acyltaurate, Acylisethionate, Ethercarboxylate, Monoalkylphosphate, N-Acylaminosäurederivate wie N-Acylaspartate oder N-Acylglutamate, N-Acylsarcosinate, Polyasparaginsäurederivate und andere.

[0041] Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivaten einsetzbaren Tenside können beispielsweise amphotere oder zwitterionische Tenside sein, beispielsweise Alkylbetaine, Alkylamidoalkylbetaine des Typs Cocoamidopropylbetain, Sulfobetaine, Phosphobetaine, Sultaine und Amidosultaine, Imidazoliumderivate, Amphoglycinate und andere.

[0042] Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivaten einsetzbaren kationischen Tenside können beispielsweise aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, quaternisierten Proteinhydrolysate, Alkylamidoamine, quaternären Esterverbindungen, quaternären Silicone oder quaternären Zucker- und Polysaccharidderivate ausgewählt sein.

[0043] Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivaten einsetzbaren Tenside können beispielsweise nichtionische Tenside sein, beispielsweise oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettsäureester, oxethylierte Mono-, Di- oder Triglyceride oder Polyalkylenglykolfettsäureester. Andere nichtionische Tenside können aus der Gruppe der Alkylpolysaccharide, beispielsweise Alkyl- oder Alkenylpolyglucoside, Zuckerester, beispielsweise Fettsäureester der Glucose, Saccharose, Fructose oder des Methylglucosids, Sorbitolfettsäureester und Sorbitanfettsäureester (gegebenenfalls oxethyliert), Polyglycerinester, Fettsäurealkanoleamide, N-Acylaminozuckerderivate beispielsweise N-Acylglucamine, langkettige tertiäre Aminooxide oder Phosphinoxide sowie Dialkylsulfide stammen.

[0044] Die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivaten eingesetzten Tenside können somit auch beliebige Kombinationen aus zwei oder mehr Tensiden der obengenannten Kategorien sein.

[0045] Die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten wie beispielsweise Wasser und Lösungsmittel beispielsweise aus der Gruppe der Alkohole und Polyole, Verdickungsmittel, Trübungsmittel, z.B. Glykolesterderivate; Moisturizer, Emollients wie tierische und pflanzliche Öle, Carbonsäureester, Lanolin, Bienenwachs, Silicone; polymere Agenzien zur Verbesserung des Hautgefühls, konditionierende, pflegende oder pharmazeutisch wirksame Bestandteile wie beispielsweise kationische oder amphotere Polymere, Proteine und Proteinderivate, Lanolinderivate, Panthothensäure, Betain, Polydimethylsiloxane oder deren Derivate, Sonnenschutzwirkstoffe sowie Lösungsvermittler, Stabilisatoren, Geruchsstoffe, Puffersubstanzen, Konservierungsmittel und/oder Farbstoffe.

[0046] Die Polyasparaginsäurederivate enthaltenden Tensidzubereitungen lassen sich vorteilhaft anwenden in beispielsweise Haarshampoos, Duschbäder, Schaumbadzubereitungen, Hand-, Gesichts und Intimreinigungslotionen, Flüssigseifen, Seifenstücke, Rasiercremes, Handwaschpasten, hautfreundlichen Geschirrspülmitteln, Reinigungsmitteln für glatte Oberflächen sowie in Zahncremes.

[0047] Die erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivate können als Dispergiermittel beispielsweise für Lacke und Farben eingesetzt werden.

[0048] Die erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten Polyasparaginsäurederivate werden dazu vorteilhaft mit dem Stand der Technik entsprechenden Neutralisationsmitteln, insbesondere Aminen neutralisiert sofern nicht bereits als Salz vorliegend. Insbesondere bevorzugt ist hier die Verwendung von Dimethylethanolamin oder 2-Amino-2-methylpropanol. Zur Herstellung wäßriger Pigmentpasten werden 0.1-100 Gew.-%, vorzugsweise 0.5-50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Pigmente verwendet. Die hydrophob modifizierten Polyasparaginsäurederivate können bei der erfindungsgemäßen Verwendung entweder vorab mit den zu dispergierenden Pigmenten vermischt werden oder direkt in dem Dispergiermedium (Wasser, eventuelle Glycolzusätze) vor oder gleichzeitig mit der Zugabe der Pigmente und etwaiger anderer Feststoffe gelöst werden. Die Neutralisation kann dabei vor oder während der Herstellung der Pigmentpasten erfolgen. Bevorzugt werden Polyasparaginsäurezubereitungen eingesetzt, welche bereits partiell oder vollständig neutralisiert werden.

[0049] Die erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivate können auch in beliebigen Gemischen mit weiteren, dem Stand der Technik entsprechenden Dispergieradditiven, beispielsweise aus der Gruppe der Fettsäurealkoxylate, Poly(meth)acrylate, Polyester, Polyether etc., eingesetzt werden.

[0050] Als Pigmente können in diesem Zusammenhang beispielsweise anorganische oder organische Pigmente, sowie Ruße genannt werden. Als anorganische Pigmente seien exemplarisch genannt Titandioxid und Eisenoxide. In Betracht zu ziehende organische Pigmente sind beispielsweise Azopigmente, Metallkomplex-Pigmente, Phthalo-

cyaninpigmente, anthrachinoide Pigmente, polycyclische Pigmente, insbesondere solche der Thioindigo-, Chinacridon-, Dioxazin-, Pyrrolopyrrol-, Naphthalintetracarbonsäure-, Perylen-, Isoamidolin(on)-, Flavanthron-, Pyranthron- oder Isoviolanthron-Reihe.

5 [0051] Füllstoffe, die beispielsweise in wäßrigen Lacken dispergiert werden können, sind beispielsweise solche auf Basis von Kaolin, Talkum, anderen Silikaten, Kreide, Glaspulver, Glasperlen oder Metallpulvern.

[0052] Als Lacksysteme, in denen die erfindungsgemäßen Pigmentpasten aufgelackt werden können, kommen beliebige wäßrige 1K- oder 2K-Lacke in Betracht. Beispielhaft genannt seien wäßrige 1K-Lacke wie beispielsweise solche auf Basis von Alkyd-, Acrylat-, Epoxid-, Polyvinylacetat-, Polyester- oder Polyurethanharzen oder wäßrige 2K-Lacke, beispielsweise solchen auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylat- oder Polyesterharzen mit Meleminharzen oder gegebenenfalls blockierten Polyisocyanatharzen als Vernetzer. In gleicher Weise seien auch Polyepoxidharzsysteme genannt.

10 [0053] Die erfindungsgemäßen Polyasparaginsäurederivate können als komplexbildende Agenzien, beispielsweise in Waschmitteln, als Inkrustationsinhibitoren, als Metalldesaktivatoren in Kunststoffen, als Hilfsstoffe in der Papier-, Leder- und Textilindustrie oder als wirkungsverstärkende Zusatzstoffe zu Pestiziden oder Insektiziden eingesetzt werden. Hochmolekulare Derivate, vorzugsweise nach Modifizierung mit den obengenannten polyfunktionellen Hydroxy- und Aminverbindungen, eignen sich auch als Absorbermaterialien.

#### Beispiele

##### 20 Beispiele 1 bis 6

[0054] Die Edukte (Monoethylmaleat, Monoalkylmaleat, N-Alkylmaleamid gemäß Tab. 1, gelöst in 4-Methyl-2-pentanon) wurden mit 1.0 bis 1.5 Äquivalenten an Ammoniakgas umgesetzt und die Reaktionsmischung im Vakuum bei 110 °C bis 140 °C für 5 h eusdestilliert.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

BEISPIEL	R <sup>1</sup>	MOL (V)	R <sup>2</sup>	MOL (VI)	R <sup>3</sup>	MOL (VII)	PRODUKT: MOL % COOR <sup>5</sup>	PRODUKT: MOL % COOR <sup>6</sup>	PRODUKT: MOL % CONR <sup>2</sup> R <sup>1</sup>	PRODUKT: MOL % COOH
1	Decyl	0,5	Ethyl	3,0	H	Decyl	9	16	12	63
2	Cetyl	0,5	Ethyl	2,75	H	Cetyl	12	10	16	62
3	Oleyl	2,5	Ethyl	1,0	Methyl	Dodecyl	54	2	10	34
4	Cetyl	1,0	Ethyl	2,5	H	Hydroxyethyl	22	14	11	53
5			Ethyl	3,0	H	Cetyl		21	22	57
6	Cetyl	1,5	Ethyl	1,5	H	Ethyl	34	5	20	31
Vergleichsbeispiel	Cetyl	1,0	Ethyl	3,99			20	16		64

Synthese von Polyparaginsäurederivaten

Beispiel 7

O/W-Emulsion mit Polyasparaginsäurederivaten

5 [0055]

10

15

Cetypolyaspartat aus Beispiel 2 (25 % in Wasser, pH 5.5)	2,0 %
Glycerin	3,0 %
Konservierungsmittel	0,1 %
Wasser	70,0 %
Glycerinmonostearat (Tegin® M, Th. Goldschmidt)	4,5 %
Tegosoft® CT (Capryl-Caprintriglycerid, Th. Goldschmidt)	20,00 %

20 [0056] Die wäßrige Phase und die Ölkörper/Glycerinmonostearatmischung wurden bei 70°C zusammengegeben, intensiv mit einem Rotor-Stator-Homogenisator bearbeitet (SG/220V, 2 min). Die Emulsion (100 ml) wurde 2 Tage bei 20°C und 7 d bei 45°C gelagert. Die sensorische Bewertung der Proben zeigte bei Beispiel 7 keine Änderung der cremartigen Konsistenz, beim Vergleichsbeispiel 2 einen Viskositätsverlust. Die Wasserseparation der W/O-Emulsionen wurde nach 2 Tagen Lagerung bei 20 °C und nach weiteren 7 Tagen Lagerung bei 45°C bestimmt.

25

30

BEISPIEL	EMULGATOR AUS BEISPIEL	WASSERSEPARATION NACH 2 TAGEN/20°C (VOL %)	WASSERSEPARATION NACH 28 TAGEN/45°C (VOL%)
7	2	< 0,1 %	< 0,1 %
Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 2	< 0,1 %	1,0 %

35 [0057] Diese Ergebnisse zeigen die erhöhte Emulsionsstabilität bei den emulmodifizierten Polyasparaginsäureestern.

Beispiel 8

40 Schäumende Tensidzubereitung mit Polyasparaginsäurederivaten:

[0058]

45

50

Rezeptur	(A)	(B)
	[Gew%]	
Produkt nach Beispiel 1 (50 %ig in Wasser, pH 5,5)	0,0 %	1,0 %
Texapon® N28 (28 % Natriumlauryl ethersulfat, Henkel)	21,4 %	21,4 %
Tego® Betain F50 (37,5 % Cocoamidopropylbetain, Th. Goldschmidt) Wasser ed 100 %, pH ed 6,0	16,0 %	16,0 %

55 [0059] Die Schaumeigenschaften der Tensidmischung wurden durch Aufschäumen einer verdünnten Tensidlösung bestimmt. (0,5 Gew% WAS, 8°dH, 30°C, Ystral-Leitstrahlmischer, 750 W, 2 min)

MISCHUNG	SCHAUMVOLUMEN [ML]	WASSERSEPARATION 10 MIN [ML]	SCHAUMDICHT [G/ML]
A	1490 ± 17	240 ± 2.0	0.208 ± 0.002
B	1573 ± 10	236 ± 2.9	0.191 ± 0.003

[0060] Dieses Beispiel belegt den positiven Einfluß der Polyasparaginsäurederivate auf das Schaumverhalten von Tensidsystemen.

#### Beispiel 9

[0061]

Polyasparaginsäurederivat nach Beispiel 1, (50 %ig in Wasser, pH 5,5)	11,0 %
Texapon® N70 (70 % Natriumlaurylathersulfat, Henkel)	32,0 %
Tegat® R40 (PEG-40-Ethoxylat von hydriertem Rizinusöl, Th. Goldschmidt)	5,0 %
Tego® Glucosid 810 (60 % Capryl/Capringlucosid, Th. Goldschmidt)	8,0 %
Zitronensäure (20 %)	0,9 %
NaCl (25 %)	8,5 %
Wasser	16,6 %
Tego® Betain F50 (37,5 % Cocoamidopropylbetain, Th. Goldschmidt)	18,0 %

#### Beispiel 10

Pflegecreme auf O/W-Basis

[0062]

Polyasparaginsäurederivat nach Beispiel 2, (50 %ig in Wasser pH 5,5)	4,0 %
Polyasparaginsäurederivat nach Beispiel 4, (50 %ig in Wasser, pH 5,5)	1,0 %
Tego® Care 450 (Polyglyceryl-3-methylglucosiddistearat, Th. Goldschmidt)	1,0 %
Tegin® M (Glycerystearat, Th. Goldschmidt)	0,5 %
Tego® Akanol 18 (Stearylalkohol, Th. Goldschmidt)	0,3 %
Avocadoöl	12,0 %
Tagosoft® CT (Capryl-Caprintriglycerid, Th. Goldschmidt)	9,0 %
Glycerin	3,0 %
Wasser	69,2 %
NaOH (10 %) ad pH 5.5	

## Beispiel 11

W/O-Creme

5 [0063]

10

15

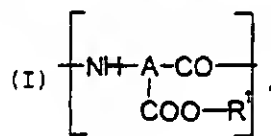
20

Polyasparaginsäurederivat nach Beispiel 3 (50 %ig in Wasser, pH 5,5)	3,0 %
Abil® EM90 (Cetylpolylethersiloxan, Th. Goldschmidt)	1,5 %
Isolan® GI 34 (Polyglyceryl-4-Isostearat, Th. Goldschmidt)	0,8 %
Avocadöl	11,0 %
Tegosoft® CT (Capryl-Caprintriglycerid, Th. Goldschmidt)	11,0 %
hydriertes Rizinusöl	0,8 %
Bienenwachs	1,0 %
NaCl	0,5 %
Wasser	0,5 %
Duftstoffe, Konservierungsmittel	70,4 %

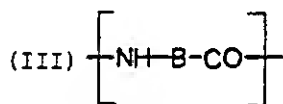
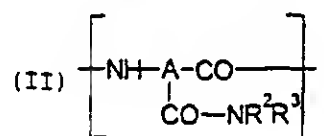
## 25 Patentansprüche

1. Von Polyaminosäuren abgeleitete Copolymere, die zu mindestens 75 Mol.-% der vorhandenen Einheiten aus Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III)

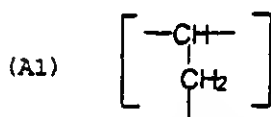
30



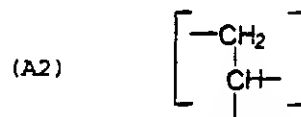
35



40



45

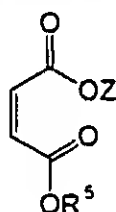


50

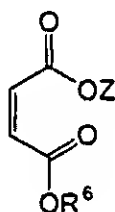
bestehen, in denen die Strukturelemente A gleiche oder verschiedene trifunktionelle Kohlenwasserstoffradikale mit 2 C-Atomen des Type (A1) oder (A2) sind, worin

- 55  $R^1$  die Bedeutung von  $R^4$ ,  $R^5$ , und  $R^6$  haben kann,  
 $R^2$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste mit 1 bis 30 C-Atomen, für Hydroxy- oder Aminoalkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen und 1 bis 6 Hydroxy- und/oder Aminogruppen und/oder deren Acylierungsprodukte mit 1 bis 22 C-Carbonsäuren oder die Bedeutung von  $R^5$  annimmt, und

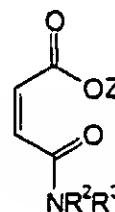
- $R^3$  gleich Wasserstoff oder  $R^2$  ist.
- $R^4$  für ein oder mehrere Reste aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Wasserstoff oder Ammonium,  $[NR^7R^8R^9R^{10}]^+$ , worin  $R^7$  bis  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 22 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 22 C-Atomen ist, mit 1 bis 6 Hydroxygruppen.
- $R^5$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Alkenylreste  $R^{11}$  mit 6 bis 30 C-Atomen oder Radikale der Struktur  $\cdot Y-R^{11}$ , wobei Y eine Oligo- oder Polyoxalkylenkette mit 1 bis 100 Oxyalkyleneinheiten ist, und
- $R^6$  für gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 5 C-Atomen steht, und wenigstens jeweils eine Einheit der allgemeinen Formel (I), bei dem der Rest  $R^1$  die Bedeutung von  $R^4$  annimmt, und wenigstens eine Einheit der allgemeinen Formel (II) enthalten ist, und die Einheiten der allgemeinen Formel (III) proteinogene oder nicht proteinogene Aminosäuren sind und zu nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf copolymeres Polyasparaginsäurederivate, enthalten sind.
2. Copolymere nach Anspruch 1, in denen mindestens ein Rest  $R^1$  die Bedeutung von  $R^5$  oder  $R^6$  annimmt.
  3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, in denen mindestens ein Rest  $R^1$  oder  $R^2$  die Bedeutung von  $R^5$  annimmt.
  4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei denen sich die Strukturelemente II von primären oder sekundären Aminen  $NR^2R^3H$  ableiten, bei denen  $R^2$  ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter, oder ungesättigter Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1 bis 30 C-Atomen, und  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl ist.
  5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei denen sich die Strukturelemente (II) von Aminoalkoholen wie Ethanolamin, Diethanolamin, und/oder Aminopropanolen ableiten sowie von deren N-Methylderivaten oder deren Acylierungsprodukten.
  6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welche in Gegenwart von molekularmassenerhöhenden Agenzien aus der Gruppe der Di- oder Polyhydroxyverbindungen, Di- oder Polyaminverbindungen, oder Aminoalkohole oder Mischungen daraus, mit einem linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffgerüst, ggf. oxo- oder azasubstituiert mit O- oder N-Atomen in der Kette, oder deren Umsetzungsprodukten mit Maleinsäureanhydrid, hergestellt werden oder nach der Herstellung mit diesen modifiziert werden.
  7. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Amide oder die Ester und Amide  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Ammoniumsalze, insbesondere Maleinsäurederivate der allgemeinen Formeln (V), (VI) und (VII)



(V)



(VI)



(VII)

alleine oder im Gemisch miteinander, mit Ammoniak umgesetzt und in das Polymer überführt, wobei Z für Wasserstoff oder Ammonium,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  und  $R^6$  für die oben genannten Reste stehen, gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf copolymeres Polyasparaginsäurederivate, proteinogener oder nicht proteinogener Aminosäuren oder deren Derivate, sowie gegebenenfalls in weiteren Schritten durch Hydrolyse Gruppen der Struktur der Formel (I), wobei  $R^1$  die Bedeutung von  $R^4$ , mit der oben genannten Definition von  $R^4$ , hat, erzeugt.

8. Kosmetische W/O- oder O/W-Emulsionen, enthaltend copolymeres Polyasparaginsäurederivate gemäß den



Ansprüchen 1 bis 7.

9. Kosmetische Emulsionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtwäßrige Anteil 5 bis 99 Gew.-% an Ölkörpern aus der Gruppe der Ester von linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{20}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Ester von linearen und/oder verzweigten  $C_6$ - $C_{20}$ -Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis von  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, pflanzliche und tierische Öle und Fette, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe enthält.
10. Kosmetische O/W-Emulsionen nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß hydrophile Wachse aus der Gruppe der  $C_{12}$ - $C_{30}$ -Fettalkohole, Wollwachsalkohole,  $C_{16}$ - $C_{22}$ -Fettsäuren, Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und diester von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen enthalten sind.
11. Kosmetische Emulsionen nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Coemulgatoren aus der Gruppe der Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid an  $C_{12}$ - $C_{30}$ -Fettalkohole und Wollwachsalkohole, der Ethylenoxidanlagerungsprodukte von Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, der Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und /oder Propylenoxid an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin, der Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fette und Öle, der Polyolester von gesättigten oder ungesättigten  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuren, auch verzweigte oder hydroxysubstituierte, Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere und deren Derivate, der anionischen Tenside, kationischen Tenside, nichtionischen Tenside sowie zwitterionischen oder amphoteren Tenside enthalten sind.
12. Verwendung der Emulsionen nach einem der Ansprüche 8 bis 11 als Hautpflegemittel, Tagescreme, Nachtcreme, Pflegecreme, Nährcreme, Bodylotion, pharmazeutische Salbe und Lotion, Altershavelotion und Sonnenschutzmittel.
13. Tensidische Zubereitungen für Reinigungsmittel und/oder kosmetische Mittel, enthaltend Polyasparaginsäurederivate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gegebenenfalls enthaltend ein oder mehrere weitere Tenside aus der Gruppe der anionischen, kationischen, nichtionischen, amphoteren und zwitter-ionischen Tenside sowie deren Mischungen daraus neben üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
14. Verwendung der Tensidzubereitungen nach Anspruch 13 für Shampoos, Waschlotionen und Reinigungsmittel für Gesicht, Haar, Haut und Intimbereich, Rasiercreme und -lotionen, Flüssigseife, Geschirrspülmittel, Reinigungsmittel für glatte Oberflächen, Seifenstücke, Schaumbad, Duschgel sowie in Zahncreme und/oder Mundspülung.
15. Verwendung der Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Waschmittelhilfsstoff, Komplexagens für mehrwertige Kationen, Dispergierhilfsmittel für Lacke und Farben, Inkrustationsinhibitor, Absorbermaterialien, Metalldesaktivatoren in Kunststoffen, als Hilfsstoffe in der Papier-, Leder und Textilindustrie oder als wirkungsverstärkende Zusatzstoffe zu Pestiziden oder Insektiziden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
Übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

Nummer der Anmeldung

EP 99 18 9050

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INCL.8)
A	US 4 675 381 A (BICHON DANIEL) 23. Juni 1987 (1987-06-23) * Ansprüche 1-11 *	1-15	C08G73/10 C08G73/14 C08G73/02 A61K7/48 C11D3/37 A61K7/06
A	WO 94 01486 A (BUECHNER KARL HEINZ ;HARTMANN HEINRICH (OE); SCHWENDEMANN VÖLKER ( ) 20. Januar 1994 (1994-01-20) * Ansprüche 1-5 *	1-15	
A,P	EP 0 884 344 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 16. Dezember 1998 (1998-12-16) * Ansprüche 1-9 *	1-16	
A	DE 195 28 782 A (BAYER AG) 6. Februar 1997 (1997-02-06) * Anspruch 1 *	1-15	
A,O	US 5 292 858 A (WOOD LOUIS L) 8. März 1994 (1994-03-08) * Ansprüche 1-8 *	1-15	
A,O	DE 195 45 678 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 12. Juni 1997 (1997-06-12) * Ansprüche 1-11 *	1-15	
			RECHERCHIERTE BACHGEMETE (INCL.8)
			C08G A61K C11D
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
<p>Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß ein oder mehrere Ansprüche, den Vorschriften des EPU in einem solchen Umfang nicht entspricht bzw. entsprechen, daß eineinvolle Ermittlungen über den Stand der Technik für diese Ansprüche nicht, bzw. nur teilweise, möglich sind.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Unvollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Nicht recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p>Siehe Ergänzungsblatt C</p>			
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
OEN HAAG	12. August 1999	GLANDIER A.	
KATEGORIE DER GENANNEN DOKUMENTEN			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technischer Hintergrund</p> <p>O : nichttechnische Offenbarung</p> <p>P : Zwischenabteilung</p>		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentschriftstück, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument</p>	

EP 0 959 091 A1 (1999-08-12)



Europäisches  
Patentamt

UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE  
ERGÄNZUNGSBLATT C

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 9859

Unvollständig recherchierte Ansprüche:  
1-15

Grund für die Beschränkung der Recherche:

Die geltenden Patentansprüche 1-15 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Produkte. In der Tat umfassen sie so viele Wahlmöglichkeiten dass sie im Sinne von Art. 84 EPÜ in einem solche Maße unklar oder zu weitläufig gefasst erscheinen, als daß sie eine sinnvolle Recherche ermöglichten. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar und knapp gefaßt gelten können, nämlich Produkten von Beispilen 1-11.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 18 9050

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obigen genannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12.08.1999.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4675301 A	23-06-1987	AT 26584 T	15-05-1987
		AU 2690684 A	07-02-1985
		CA 1241322 A	30-08-1988
		WO 0500372 A	31-01-1985
		DK 88305 A	27-02-1985
		EP 0138935 A	09-01-1985
		EP 8150184 A	07-08-1985
WO 9481486 A	28-01-1994	FI 850835 A, 0,	28-02-1985
		DE 4221075 A	05-01-1994
		DE 59307210 D	02-10-1997
		EP 0648241 A	19-04-1995
		ES 2105207 T	16-10-1997
		US 5747635 A	05-05-1990
		KEINE	
EP 8884344 A	16-12-1990		
DE 19528782 A	06-02-1997	CA 2220363 A	20-02-1997
		WO 9786279 A	20-02-1997
		EP 0042300 A	28-05-1998
		US 5885474 A	23-03-1999
US 5292850 A	00-03-1994		
		AU 609470 8	02-04-1990
		AU 6442094 A	11-10-1994
		CA 2150872 A	17-09-1994
		EP 0690885 A	10-01-1996
		JP 8587822 T	28-08-1996
DE 19545670 A	12-06-1997	WD 9421718 A	29-09-1994
		CA 2192256 A	08-06-1997
		EP 0703013 A	09-07-1997
		JP 9183841 A	15-07-1997
		US 5918564 A	08-06-1999

EPO Form P001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82